

**$C_2H_5-X-C_2H_5$ ($X=O, S, Se, Te$) および CH_3-X-CH_3
($X=O, S, Se, Te; CH_2, NH$) の Raman, IR ならびに NMR**

浜 田 圭之助・森 下 浩 史・宮 崎 慶 子

(昭和50年10月31日受理)

**The Raman, IR and NMR of $C_2H_5-X-C_2H_5$ ($X=O, S, Se, Te$)
and CH_3-X-CH_3 ($X=O, S, Se, Te; CH_2, NH$)**

Keinosuke HAMADA, Hirofumi MORISHITA and Keiko MIYAZAKI

Faculty of Education, Nagasaki University, Nagasaki 852

(Received October 31, 1975)

**I. $C_2H_5-X-C_2H_5$ ($X=O, S, Se, Te$) の
Raman, IR および NMR**

**I. The Raman, IR and NMR of
 $C_2H_5-X-C_2H_5$ ($X=O, S, Se, Te$)**

Abstract

The Raman, infrared and NMR spectra of $C_2H_5-X-C_2H_5$ ($X=O, S, Se, Te$) were measured in order to study the molecular structures. The vibrational spectra of these substances are very simple and can be interpreted on the basis of a non-rigid D_{3d} symmetry with rotating CH_2 group. This also is strongly supported by NMR spectra. An assignment of the fundamental frequencies for each compound is proposed.

I-1 序 論

$CH_3-CH_2-X-CH_2-CH_3$ ($X=O, S, Se, Te$) が, もし rigid なものであれば, 最高の対称は C_{2v} か C_{2h} である。しかしながら, これ等分子の振動スペクトルは, C_{2v} あるいは C_{2h} 何れによっても説明できない。むしろ更に高い対称を示しているように思えた。このことは NMR スペクトルによっても強く支持されている。

I-2 実 験

$\text{C}_2\text{H}_5\text{-Te-C}_2\text{H}_5$ は Bird 及び Challenger 法¹⁾に従って合成した。他は市販品を購入し、

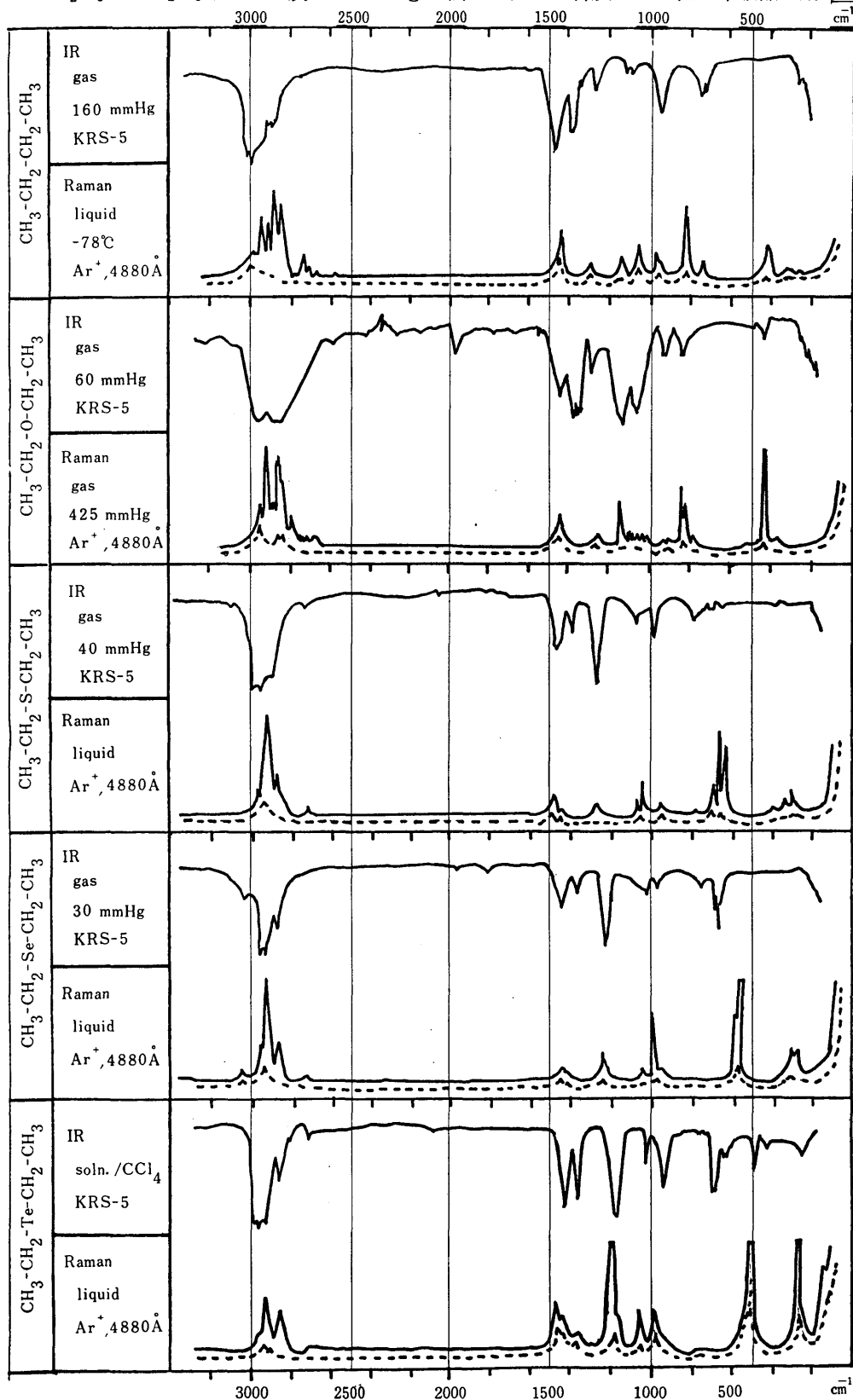


Fig. 1-1 Raman and infrared spectra of $\text{CH}_3\text{-CH}_2\text{-CH}_2\text{-CH}_3$ and $\text{CH}_3\text{-CH}_2\text{-X-CH}_2\text{-CH}_3$

蒸留して使用した。ラマンスペクトルは JEOL JRS-S1B ラマン分光光度計(Ar⁺, 4880 Å) で、赤外スペクトルは Shimadzu IR-450型 赤外分光光度計により測定した。NMR は日本電子 JNM PS-100 スペクトロメーターにより測定した。

I-3 結果および考察

I-3-1 振動スペクトル

もし CH₃-CH₂-X-CH₂-CH₃ が rigid 分子であるなら、その最高の対称は C_{2v} か C_{2h} で、その既約表現は次の通りである。

$$C_{2v} : 12A_1(R, p; IR) + 8A_2(R) + 11B_1(R; IR) + 8B_2(R; IR)$$

$$C_{2h} : 11A_g(R, p) + 9A_u(IR) + 7B_g(R) + 12B_u(IR)$$

図 I-1 *1) および表 I-1 に各分子の振動スペクトルを示しているが、非常に簡単であって C_{2v} 或は C_{2h} 対称では到底説明できない。もし CH₂ 基が CH₃ 基に関して自由に回転している non-rigid 構造²⁻⁵⁾ を考えると、CH₃-CH₂-X-CH₂-CH₃ 分子は D_{3d} 対称を持つと考えられ、CH₂ を一つの質点と考えた場合その既約表現は次のようになる。

$$D_{3d} : 4A_{1g}(R, p) + 1A_{1u}(inac.) + 4A_{2u}(IR) + 4E_g(R) + 5E_u(IR)$$

現論文のスペクトルの帰属は他の論文⁶⁾ のものと相違しているが*2), non-rigid D_{3d} 構造に対して理論的に予想しうるところと完全に一致している。またスペクトルは構造関連の D_{3d} 対称を持つ CH₃-C≡C-CH₃⁷⁾, SiH₃-C≡C-SiH₃⁸⁾ および CH₃-X-CH₃ (X=O,S,Se,Te⁹⁾; CH₂, NH⁵⁾) のスペクトルとも非常に良く似ている。

I-3-2 NMR スペクトル

図 I-2 に C₂H₅-X-C₂H₅ の NMR スペクトルを示す。低磁場側の CH₂ のシグナルが CH₃ の3個のプロトンによって quartet に分裂し、CH₃ のシグナルは CH₂ の2個のプロトンとの I-I カップリングによって triplet に分裂している。このことは前述のように CH₂ 基と CH₃ 基とがお互に関して、自由に分子内回転を行なっている non-rigid D_{3d} 分子を考えてはじめて可能である¹⁰⁾。

I-4 結 論

CH₃-CH₂-X-CH₂-CH₃ は振動スペクトルからも、NMR スペクトルからも non-rigid D_{3d} 構造であることが分った。更にこの構造は量子論的根拠をも持っている。すなわち C あるいは X(=O, S, Se, Te) 原子は、ns と np_z の混成により直線形の二方性結合¹¹⁾ が可能である。そして C 原子の 2p_x, 2p_y 軌道と H の 1s 軌道が結合して CH₂ となり、X 原子では np_x, np_y は対電子で占められているので、如何なる原子ともこれ以上結合しない。

*1) n-ブタンは C₂H₅-X-C₂H₅ 分子のスペクトルに非常によく似ている。-X- に関連したスペクトルが見られないだけである。

*2) 論文-(6)は回転異性体の存在を主張しているが、回転-振動スペクトルの(⊥)タイプバンドが気相、液相に於て、あたかも複数の基準振動の如く見えるが、まさにこれを取り違えたものであることは明白である。(浜田, 森下; 第26回タンパク質構造討論会〔予稿集 p.1〕 於長崎大学医学部) S. 50.10.10

Table I-1 Symmetry species, selection rules and frequency assignments of vibrations of
 $\text{CH}_3\text{-Z-Z-CH}_3(\text{Z}=\text{CH}_2)$ and $\text{CH}_3\text{-Z-X-Z-CH}_3(\text{X}=\text{O,S,Se,Te})$

$\text{Z}=\text{CH}_2$

D_{3d}	Form of Vibration	$\text{H}_3\text{C-Z-Z-CH}_3$		$\text{H}_3\text{C-Z-O-Z-CH}_3$		$\text{H}_3\text{C-Z-S-Z-CH}_3$		$\text{H}_3\text{C-Z-Se-Z-CH}_3$		$\text{H}_3\text{C-Z-Te-Z-CH}_3$	
		Raman	IR	Raman	IR	Raman	IR	Raman	IR	Raman	IR
A_{1g}	$\nu_s\text{CH}_3$	(p)2928s	—	(p)2931vs	—	(p)2929vs	—	(p)2925vs	—	(p)2930s	—
	$\delta_s\text{CH}_3$	(p)1153m	—	(p)1151m	—	(p)1047m	—	(p) 990s	—	(p)1040m	—
	$\nu_s\text{C-Z}$	(p) 839s	—	(p) 838s	—	(p) 647s	—	(p) 558vs	—	(p) 501vs	—
	$\nu_s\text{Z-X-Z}$	(p) 434m	—	(p) 440vs	—	(p) 319m	—	(p) 275m	—	(p) 266vs	—
A_{1u}	Torsion #1)	(p) 327	—	(p) 378	—	(p) 380	—	(p) 303	—	—	() 265w
A_{2u}	$\nu_s\text{CH}_3$ #2)	—	()2975vs	—	~2900	—	()2988vs	—	()2966vs	—	()2966vs
	$\delta_s\text{CH}_3$ #2)	—	()1385s	—	()1386vs	—	()1384m	—	()1378m	—	()1379s
	$\nu_{as}\text{C-Z-X}$	—	() 962m	—	() 936m	—	() 973m	—	() 967m	—	() 958s
	$\nu_{as}\text{Z-X-Z}$	nil	nil	—	()1136vs	—	()1262vs	—	()1228vs	—	()1190vs
E_g	$\nu_{as}\text{CH}_3$	(d)2966m	—	(d)2975m	—	(d)2960m	—	(d)2955m	—	(d)2955m	—
	$\delta_{as}\text{CH}_3$	(d)1452s	—	(d)1455m	—	(d)1475m	—	(d)1452w	—	(d)1455s	—
	$\rho_r\text{CH}_3$	(p)1063m	—	(p)1050	—	(p)1050w	—	(p)1045w	—	(d)1190wsh	—
	$\delta\text{C-Z(X)-Z-C}$	(p) 984m	—	(d) 924w	—	(d) 950w	—	(d) 965w	—	(d) 965m	—
E_u	$\nu_{as}\text{CH}_3$	—	~ 3000m	—	()2990vs	—	~ 3000m	—	(⊥)3058m	—	(?)2986msh
	$\delta_{as}\text{CH}_3$	—	(⊥)1467vs	—	(⊥)1450s	—	(⊥)1460s	—	(⊥)1457m	—	(⊥)1450s
	$\rho_r\text{CH}_3$	—	(⊥)1136vw	—	(⊥)1075vs	—	(⊥)1075m	—	(⊥)1038m	—	(⊥)1038m
	$\delta\text{C-Z(X)-Z-C}$	—	(⊥) 750m	—	(⊥) 851m	—	(⊥) 780m	—	(⊥) 759m	—	() 690s
	$\delta\text{C-Z(X)-Z-C}$	nil	nil	—	(⊥) 445m	—	(?) 645w	—	() 675s	—	(⊥) 505m
	$2\times\delta_{as}\text{CH}_3$	(p)2864vs	()2894s	(p)2805m	~ 2800	(p)2725w	(?)2740w	(p)2730w	?	(p)2728w	() 2733w
	$\nu_s\text{CH}_2$	(p)2880vs	~ 2880	(p)2870vs	~ 2870	(p)2872m	~ 2872	(p)2870m	()2890s	(p)2864s	() 2872s
	$\delta_s\text{CH}_2$	(?)1306w	(?)1296w	(p)1270m	(?)1295m	(p)1275m	?	(p)1243m	?	(p)1203vs	?
	$\rho_r\text{CH}_2$	(p) 749m	?	(p) 791w	?	() 693m	() 695vw	() 570m	?	(d) 725w	?

#1), #2): see Table II-2

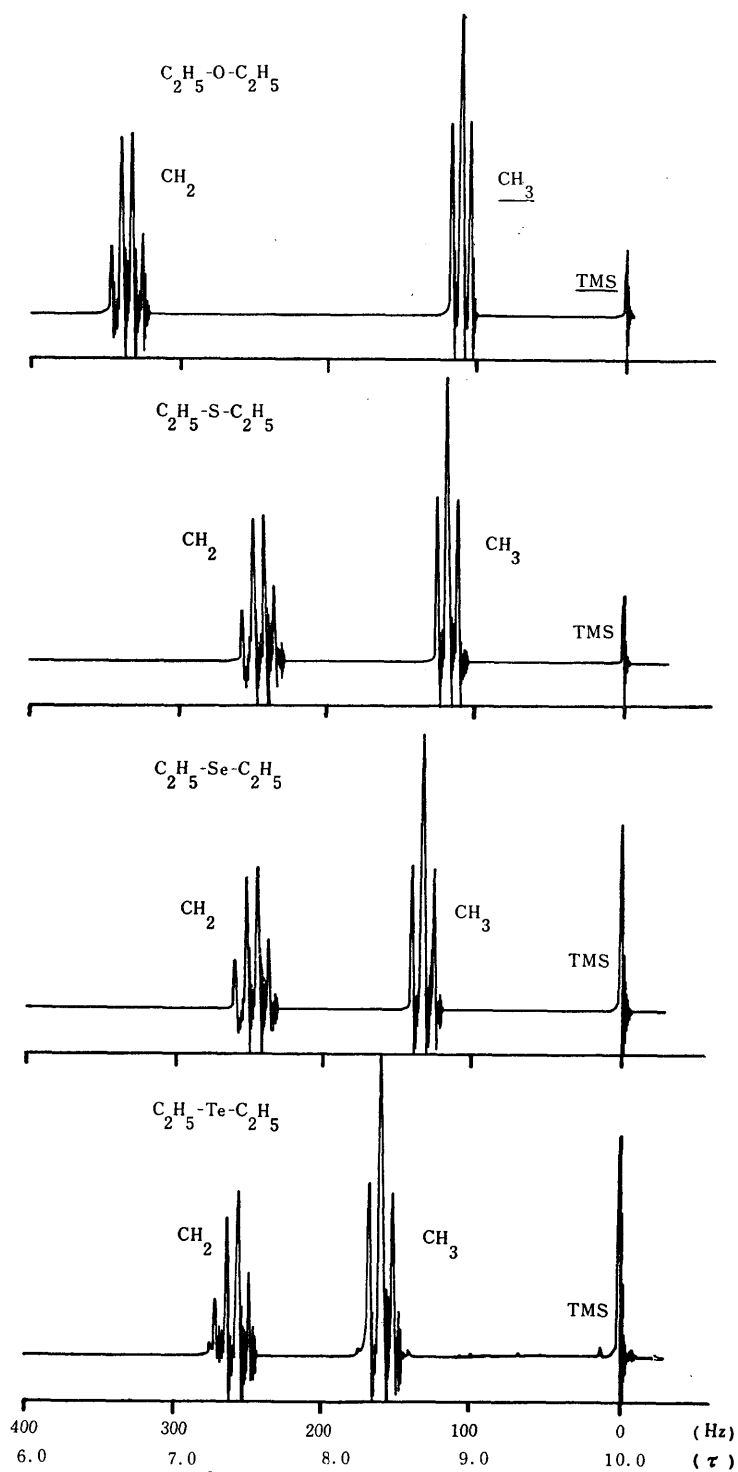


Fig. I-2 100 MHz ^{-1}H spectra of $C_2H_5-X-C_2H_5$ ($X=O, S, Se, Te$).

Frequencies in Hz from TMS(upper) and τ scale(lower)